



# 特 許 願

昭和46年07月03日

特許庁長官 井 成 久 殿

1. 発明の名称 **水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法**
2. 発明者 **神奈川産業株式会社**  
住 所 **神奈川県横浜市都立区 / 丁目ノ3番**  
氏 名 **榎 本 輝 雄**
3. 特許出願人  
住 所 (居所) **東京都大田区羽田旭町 / 1番 / 号**  
氏 名 (名称) **(040) 在阪インフィルム株式会社**  
代 表 者 **吉 原 一 郎**
4. 代 理 人 **T 101**  
住 所 **東京都千代田区西神田2丁目3の18**  
**石坂ビル二階一号室**  
氏 名 **(6583) 弁 理 士 塩 崎 正 広**  
電話東京 (262) 385

## 5. 添付書類の目録

- |           |     |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 |
| (3) 願書副本  | 1 通 |
| (4) 委任状   | 1 通 |



明 細 書

## 1. 発明の名称

**水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法**

## 2. 特許請求の範囲

水中のカルシウム、マグネシウム成分をアルカリ剤を添加して除去するに際し、軟水と硬水とを大連石、石灰石、ヒョウシユウ石、沸騰石、有機カルシウム、アベタイト、アラレ石、方解石、ホワイチング、ブルース石、蛇紋岩、珪藻石等から選ばれた一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させることを特徴とする水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、水中に存在するカルシウム、マグネシウムを高濃度に除去する方法に関するものである。

水中の Ca、Mg 成分は一般に硬度成分と称さ

②特願昭 46-48940 ①特開昭 48-14572

④3 公開昭48.(1973) 2.23 (全 5 頁)

審査請求 無

⑩ 日本国特許庁

# 公開特許公報

庁内整理番号

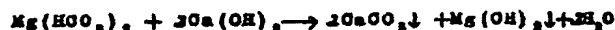
6131 41  
6675 41

⑫ 日本分類

138A2  
138B101

れており、水中硬度成分の中には一時硬度と永久硬度成分がある。前者の主なものとしては  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  等があり、後者の主なものとしては  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgNO}_3$  等がある。

一時硬度成分は、加熱等によつて容易に分解して  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  等を生成し、これがスケールとなつて加熱設備に付着してトラブルを起す。例えば、海水中には Ca、Mg が  $(\text{HCO}_3)_2$  塩として存在し、海水を加熱して淡水を得る場合、これが分解して  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  のスケールと化して加熱設備に付着し、熱効率を著しく低下させ、またこの際特に高温領域では  $\text{CaCO}_3$  の他に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  のスケールも生成する。また、海水を原料として水酸化マグネシウムを製造する際に海水中に  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  が存在していると、アルカリを添加したときに次の反応が起つて製品  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  に  $\text{CaCO}_3$  が混入し不純品となる。



そこで、酸性法と称してあらかじめ海水に酸を注入しエラストリッピンで分解し、 $\text{CO}_2$ ガスとして除去するか、アルカリ法と称して $\text{NaOH}$ または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し $\text{pH}$  8.5~10.0程度で $\text{CaCO}_3$ として除去することが行なわれている。

また、近時下水の三次処理の一つの工程として、下水中の硬度成分を除去することが必要になつてきている。すなわち、下水を再利用する際に硬度成分があるとスケールトラブルを生ずるから、これから一時硬度成分のみでも除去し濾過等の手段で処理し使用することが必要になつてきている。

また電解工業における塩水精製においても、電解工程において高濃度電流による電解が実施されるに随り、精製塩水中の $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ の許容量がさらに厳格になり、特に $\text{Mg}$ の許容量は $\text{Ca}$ より非常に低い値であり、いかに簡単かつ安価に脱硬度処理ができるかということとは大きな問題となりつつある。

従来、これら水中の硬度成分を除去するには、

は該 $\text{Mg}$ 含有水と $\text{Mg}$ 除去効果のあるアルカリ剤とをブルース石、蛇紋岩、蒙泥石等から選ばれた一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させて $\text{Mg}$ 成分を除去し、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ を同時に除去するときは該 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 含有水と $\text{Ca}$ および $\text{Mg}$ 除去効果のあるアルカリ剤とを前記 $\text{Ca}$ 除去に於いて使用する鉱物粒子と前記 $\text{Mg}$ 除去に於いて使用する鉱物粒子と接触反応させることを特徴とするものである。そして前記鉱物粒子との接触反応は、鉱物粒子を充填した充填層を通過させることを行なわせることができるが、単に充填層による処理のみならず原水、アルカリ剤が鉱物粒子と十分に混合接触するものであればいかなる反応装置でもよく、反応槽と分離装置および濾過装置、前記鉱物粒子を濾材とした濾過装置、または前記鉱物粒子による流動層でもよい。また、これら鉱物粒子の粒径は、その用途を単に接触反応にのみ使用するかあるいは濾材をも兼ねて使用するかによつて異なるが、通常接触反応として利用する場合に接触鉱物粒子を浮遊

特開 昭48-14572 (2)

アルカリを混合、反応させて大型の沈降池で処理することが行なわれている。しかしながら、この従来法では完全に過飽和度をこわして反応を完結することが不可能であり、特に原水中の硬度成分含有量が少ない場合には極めて反応速度が小さく、實際上分離は不可能である。

本発明は、極めて簡単な装置によつて簡単かつ安価に水中の $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ を高濃かつ効率よく除去することを目的とするものである。

本発明は、原水中の $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 成分、あるいはすでにアルカリ剤を添加せるも反応未完結の過飽和に水中に溶存する $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 成分（従来法によつて沈降分離した上澄水中の未反応 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 成分）を除去するに際し、 $\text{Ca}$ 成分を除去するときは該 $\text{Ca}$ 、含有水と $\text{Ca}$ 除去効果のあるアルカリ剤とを大塩石、石灰石、ヒョウシムウ石、煆紋石、煆紋カルシウム、アベタイト、アラレ石、方解石、ホワイテンダ等から選ばれた一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させて $\text{Ca}$ 成分を除去し、 $\text{Mg}$ を除去するときは

させつつ攪拌または流動反応させるときには、 $200\sim10,000\mu$ がよく、充填層の場合には $400\sim33,000\mu$ 程度でよい。この粒子は煆紋石を破砕して調整しても、粉体を造粒したものでもよい。

なか、本発明に於いて使用するアルカリ剤としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 等、適宜選択し、単独または組合せて使用することができ、すでに従来法によつてアルカリ剤添加による処理水中の未反応硬度成分をさらに除去するときは、アルカリ剤の添加を省略することもある。

さらに本発明の実施態様を従来法と較べて説明する。

第1図は従来法による脱硬度処理の一例であり、硬度成分を含有する原液(1)は反応装置、分離装置または反応液分離装置(a)に移され、ここでアルカリ液(2)が添加されて混合反応し、生成した沈降を分離して沈着物(3)を濾過して系外

に排出し、濃縮する上澄液(4)を必要によつては濾過装置(b)にて濾過し脱炭酸処理液(5)を得てゐるものである。

第2図乃至第4図は本発明方法であつて、第2図にかいては、原液(1)を上記従来法と同様の反応装置、分離装置または反応兼分離装置(a)にかいてアルカリ液(2)と混合反応させ、生酸分離して沈着物(3)を系外に排出し、分離液(4)を得、この分離液(4)を上記本発明にかいて使用する鉱物粒子を充填した充填層または流動反応装置等(5)に導き、必要によつてはさらにアルカリ液(2)を追加し、接触反応を行なさせたのち処理液(6)を得るものである。第3図にかいては、原液(1)を鉱物粒との濃液反応または接触反応兼分離装置(5)に導きアルカリ液(2)を加えて濃液反応を行なわせ、沈着物(3)を系外に排出し、分離液(6)を濾過装置(b)によつて濾過し処理液(7)を得るもので、濾過装置(b)の濾材として本発明にかける鉱物粒子を使用することもできる。また第4図にかいては、原液(1)を本発明による鉱物

粒子からなる充填層あるいは流動層(5)に導き、アルカリ液(2)、(2)をその導入前または導入後に一方あるいは両方に注入して接触反応を行なわせ処理液(6)を得るものである。

なお、本発明にかいて使用される鉱物粒子との接触反応装置としては、通常の装置、均等係数のもので層を形成させ接触反応兼濾過を行なわせることができ、また複層の濾材構成で他の濾材と共に接触反応兼濾過を行なわせることもできる。

以上述べたように本発明によるときは、極めて簡単な装置によつて簡単かつ高速に水中Ca、Mg成分を除去できるのみならず、すでに硬水成分を除去するために設けられた装置から得られる未反応の硬水成分までも高率に除去し得る一種のポリツンヤーとして利用することができ、またイオン交換の前処理としての脱硬水にも簡単に利用し得るものである。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

水中のCaを効果的に除去した例で、Mgとして1.66~1.13mg/L Caとして143~1.20mg/Lを含有する60℃の飽和塩水にNaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を注入し、1,000~2,830μの大礫石粒子を100cm充填した充填層を通過させた。このときの流速は15μ/hr(線速度)で、NaOHの注入量はNaOHを処理液中の残存NaOHが0.1g/Lとなるように、またNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の注入量はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を処理液中の残存Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が0.2g/Lになるように注入した。

その結果Mgは1.9~2.0mg/L Caは0.4~0.8mg/Lの処理液が連続的に得られ、Mgの分離効率は73~84%、Caの分離効率は90~97%であつた。

#### 実施例 2

Mgを効果的に除去した例で、Mgとして1.35~1.44mg/L Caとして166~1.73mg/Lを含有する60℃の飽和塩水を原水とし、1,000~2,830μの蛇紋岩粒子を100cm充填した充填層とした以外は実施例1と同様の条件で行なつた結果、

Mgは0.2~0.5mg/L Caは7~10mg/Lの処理液が連続的に得られMgの分離効率は96~98%、Caの分離効率は40~50%であつた。

#### 実施例 3

Ca、Mgの両者を効果的に除去した例で、1,000~2,830μの大礫石粒子を50cm、1,000~2,830μの蛇紋岩粒子を50cm二段の複層とした以外は実施例1と全く同様に行なつたところ、Mgは0.5mg/L、Caは0.6~0.8mg/Lの処理液が連続的に得られ、Mgの分離効率は91~96%、Caの分離効率は93~98%であつた。

#### 実施例 4

反応し難いCaを除去した例で、電解用塩水精製装置から分離された残存Caとして28~30mg/L、Mgとして1~2mg/Lを含有する55℃の塩水を1,000~2,830μの大礫石粒子を充填した150cmの充填層に線速度15μ/hrの流速で通過させ、残存Ca1.3mg/L、Mg1mg/Lの濃さを減水を得た。また

この際  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を処理液中の残存  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  として  $0.55\text{g/L}$  存在するように追加注入したところ、 $\text{Ca}$  として  $0.7\sim 1\text{ g/L}$ 、 $\text{Mg}$  として  $1\text{ g/L}$  程度の塩水を得た。

#### 実施例 5

海水水マダ生成の前処理として  $\text{CO}_2$  を  $\text{CaCO}_3$  として効果的に除去した例で、 $\text{MgO}$  として  $1.5\text{ g/L}$  含有する  $17\sim 20^\circ\text{C}$  の海水に  $10\text{ g/L}$  の  $\text{Ca(OH)}_2$  を海水  $1\text{ L}$  当り  $150\text{ g}$  注入し、同時に  $400\sim 1,000\text{ }\mu$  の石灰石粒子を  $200\text{ g}$  入れて混合し、35 分間反応後 沈降分離を行ない  $\text{pH} 8.5\sim 10.0$ 、 $\text{Ca}$  として  $10\sim 11\text{ g/L}$  の脱  $\text{CO}_2$  処理海水を得た。

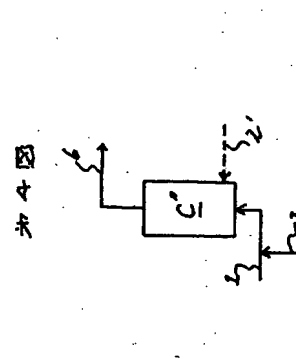
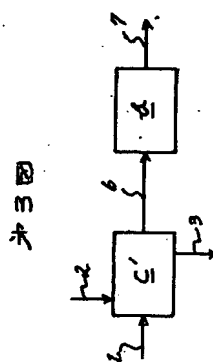
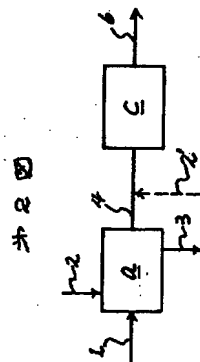
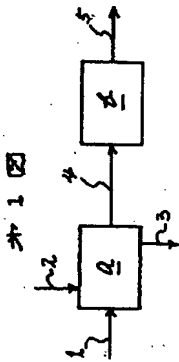
代理人

弁護士 堀崎正広

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は従来法、第2図乃至第4図は本発明の実施態様を示す系統説明図である。

- (1) . . . 原料液、(2)、(2') . . . アルカリ液、  
(3) . . . 沈降物、(4) . . . 分離液、(5)、(6)、(7)



昭和47年10月22日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許願第048940号

2. 発明の名称

水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区羽田旭町11番1号  
名 称 (040)花原インフィル株式会社  
代 理 者 吉 原 一 郎

4. 代 理 人 甲101

住 所 東京都千代田区西神田3丁目3の18

氏 名 (0585)弁理士 塩 崎 正 広  
電話 東京(262)5855

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、明細書の  
発明の詳細な説明の欄



( 1 )

2. 特許請求の範囲

水中のカルシウム、マグネシウム成分をアルカリ剤を加加して除去するに際し、該原水と該アルカリ剤とを大塚石、石灰石、ヒョウシユウ石、煆灰石、煆燐カルシウム、アパタイト、アラレ石、方解石、ホワイティング、ブルース石、蛇紋岩、煆泥石、ドロマイト、煆成水マダ、マグネシアクリンカー等から選ばれたる一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させることを特徴とする水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法。

( 5 )

7. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲は別紙のとおり補正します。

(2) 明細書第4頁下から第5行

「……大塚石、……」と記載あるを、

「……ドロマイト、大塚石、……」と補正する。

(3) 同項5頁第2行

「……ブルース石、……」と記載あるを、

「……煆成水マダ、マグネシアクリンカー、ブルース石、……」と補正する。

( 2 )